

Über Herstellung, Eigenschaften und Derivate von N-Amino- α -pyridon

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KARL HOEGERLE
aus Basel

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1958

Über Herstellung, Eigenschaften und Derivate von N-Amino- α -pyridon

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

KARL HOEGERLE

aus Basel



Basel

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1958

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 17. Dezember 1957.

Prof. Dr. *W. Becker*,
Dekan.

Herrn *Karl Hoegerle* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 17. Dezember 1957 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 17. Dezember 1957 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„Über Herstellung, Eigenschaften und Derivate von N-Amino- α -pyridon“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Über N-Amino- α -pyridone

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ haben wir kürzlich über den Umsatz von α -Pyridon mit Chloramin berichtet. Es wurde bei dieser Reaktion eine Verbindung der Summenformel $C_5H_6ON_2$ isoliert, der auf Grund von vergleichenden pK-Messungen und von IR.-Spektren die Struktur eines 1-Aminopyridons-(2) (I) zugeordnet werden konnte.

Diese neuartige Methode der N-Aminierung von α -Oxo-N-heterocyclen wurde in der Folge auf methylsubstituierte α -Pyridone sowie auf Verbindungen der Chinolin- und Thiazolreihe übertragen. Im folgenden beschreiben wir die Herstellung der neuen Verbindungen und ihre Charakterisierung durch ihr chemisches Verhalten sowie durch die IR.- und UV.-Spektren.

²⁾ K. Hoegerle & H. Erlenmeyer, *Helv.* **39**, 1203 (1956).

Bei unseren ersten Versuchen zur Herstellung des N-Amino- α -pyridons (I)²⁾ wurde die nach *Markwald & Wille*³⁾ hergestellte wässrige Chloraminlösung durch Destillation im Vakuum gereinigt. Der Umsatz dieser Lösung mit α -Pyridon bzw. mit α -Pyridon-natrium bei -10° , 0° und Raumtemperatur und 12-stünd. Reaktionszeit lieferte in jedem Fall nur Spuren der Verbindung I. Zuweilen reagierte das anfangs alkalische Reaktionsgemisch nach 12 Std. infolge Zersetzung des Chloramins⁴⁾ sauer. Solche Ansätze ergaben stets schlechte Ausbeuten.

Die Chloraminlösung erwies sich, wenn sie aus äquivalenten Mengen NH_3 und NaOCl hergestellt wurde, als sehr instabil; eine stabilere Lösung erhielt man nach *Rowe & Audrieth*⁵⁾ durch Umsatz von NH_3 und NaOCl im Mol.-Verhältnis 1:3. Diese Lösung wurde in einigen Ansätzen im Vakuum destilliert, später jedoch direkt verwendet, wobei durchwegs höhere Ausbeuten erzielt wurden.

Versuche in wässrig-alkoholischer und in ätherischer Lösung ergaben nur Ausgangsmaterial⁶⁾. Die besten Ausbeuten erhielt man bei Gegenwart von Alkali, jedoch nicht mehr als 1–2 Mol auf 1 Mol Pyridon, wohl deshalb, weil sich NH_2Cl in stark alkalischer Lösung ziemlich rasch zersetzt. Optimale Resultate wurden mit ungereinigtem Pyridon-natrium erhalten, hergestellt durch Zusammengiessen einer ges. wässrigen Lösung von α -Pyridon und 50-proz. NaOH -Lösung. Der auf der Nutsche während 5 Min. trocken gesaugte Niederschlag wurde jeweilen ohne Auswaschen direkt umgesetzt.

Das gut wasserlösliche Reaktionsprodukt wurde in einer *Kutscher-Stendel*-Apparatur ca. 50 Std. mit Äther extrahiert. Durch Zusatz von konz. Alkali liess sich die Extraktionszeit beträchtlich herabsetzen. Der ätherische Extrakt lieferte nach dem Trocknen mit K_2CO_3 und Einengen der Lösung in bis zu 36% Ausbeute das N-Aminopyridon-(2) (I) vom Smp. $64-66^\circ$.

Die bei gleich angesetzten Versuchen oft auftretenden grossen Differenzen in der Ausbeute sind wahrscheinlich auf katalytische Effekte von Schwermetall-Ionen zurückzuführen⁴⁾. Bei Verwendung analysenreiner Reagenzien zur Herstellung von Chloramin und sublimiertem, dann aus Benzol umkristallisiertem α -Pyridon blieb die Ausbeute tatsächlich konstant und betrug ca. 30–36%.

Zur Herstellung der homologen Verbindungen IIa–d gingen wir ebenfalls vom rohen Methylpyridon-natrium und der nach *Rowe & Audrieth*⁵⁾ hergestellten Chloraminlösung aus. Die N-Aminoverbindungen wurden dabei in 36–49% Ausbeute erhalten. Das 4,6-Dimethyl-1-amino-pyridon-(2) (IIe) wurde direkt aus 4,6-Dimethyl-2-amino-pyridin ohne Reinigung des als Zwischenprodukt

³⁾ *W. Markwald & M. Wille*, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 1319 (1923).

⁴⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellungen über Chloramin in der Diss. *K. Hoegerle*, Basel 1957, sowie von *R. S. Drago*, J. chem. Education **34**, 541 (1957).

⁵⁾ *R. A. Rowe & L. F. Audrieth*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 563 (1956).

⁶⁾ Vgl. die analogen Befunde von *H. H. Sisler, C. E. Boatman, F. T. Neth, R. Smith, R. W. Shellman & D. Kelmers*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3912 (1954) und *E. Wiberg & E. Schmidt*, Z. Naturforsch. **6b**, 336 (1951).

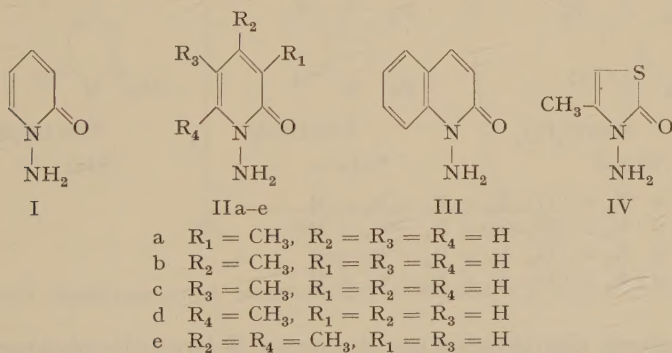
auftretenden 4,6-Dimethyl-pyridons-(2) hergestellt. Anstelle des Natriumsalzes wurde in diesem Fall das Dimethylpyridon mit Chloramin unter Zusatz von NaOH umgesetzt. Auf analoge Weise wurde auch das 3-Amino-4-methyl-thiazolon-(2) (IV) erhalten, während das N-Aminocarbostyryl (III), dessen Herstellung aus o-Nitrozimtsäure von *Fischer & Kutzel*⁷⁾ beschrieben wurde, aus dem Natriumsalz des Carbostyryls und Chloramin analog den Methylpyridonen II gewonnen werden konnte. Schmelzpunkte und Ausbeuten der neuen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Substanz	Smp.	Ausbeute %
1-Aminopyridon-(2)	64 – 66°	35
1-Amino-3-methyl-pyridon-(2)	95 – 96°	49
1-Amino-4-methyl-pyridon-(2)	77 – 79°	36
1-Amino-5-methyl-pyridon-(2)	100 – 101,5°	39
1-Amino-6-methyl-pyridon-(2)	70 – 71,5°	39,5
1-Amino-4,6-dimethyl-pyridon-(2)	90 – 90,5°	19,5*)
1-Amino-chinolon-(2)	126 – 127°	ca. 7
3-Amino-4-methyl-thiazolon-(2)	122,5–123,5°	Spuren

*) Berechnet auf 2-Amino-4,6-dimethyl-pyridin.

In Analogie zum N-Aminopyridon-(2) (I) wurde auch den Verbindungen II–IV die N-Aminostruktur zugewiesen. Z. T. wurde sie noch durch die IR.- und UV.-Spektren sichergestellt. Das aus Carbostyryl gewonnene Produkt zeigte zudem den in der Literatur⁷⁾ für das auf anderem Wege synthetisierte N-Amino-carbostyryl (III) angegebenen Smp. 126–127°.



Im chemischen Verhalten zeigen die N-Aminopyridone die Eigenschaften von schwachen Basen. So erhält man in wässriger Lösung erst mit konz. HCl bzw. in ätherischer Lösung mit HCl-Gas die Monohydrochloride. Pikrate oder Pikrolonate konnten nicht dargestellt werden. Mit FeCl₃ tritt in konz.

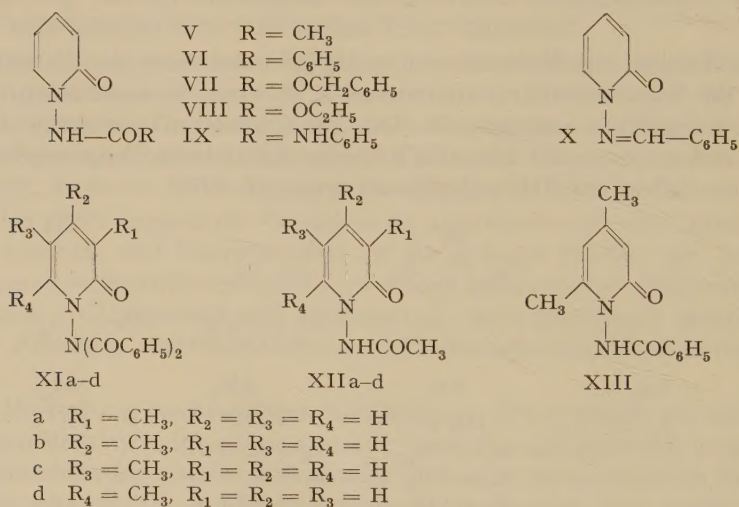
⁷⁾ E. Fischer & H. Kutzel, *Liebigs Ann. Chem.* **221**, 261 (1883).

Lösungen eine blutrote Färbung ein. Umsatz mit HNO_2 bewirkt – wie bei allen N-Amino-N-heterocyclen – Abspaltung der Aminogruppe unter Rückbildung des entsprechenden Pyridons. In heisser Lösung zeigen die N-Aminopyridone positive Reaktion mit *Fehlings*- und mit *Tollens'* Reagens.

Zur chemischen Charakterisierung dieser Stoffklasse wurden noch einige Derivate hergestellt. Durch Umsatz von N-Aminopyridon-(2) (I) mit überschüssigem Acetanhydrid, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid und mit Carbobenzoxychlorid wurden die entsprechenden Monoacylprodukte V–VII erhalten. Chloroameisensäure-äthylester lieferte das Pyridon-(2)-yl-(1)-urethan (VIII), Phenylisocyanat den N-Phenyl-N'-pyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (IX) und Benzaldehyd das Benzalprodukt X.

Die Reaktion von N-Aminopyridon-(2) (I) und seiner Homologen IIa–e mit Phosgen wird in einer folgenden Publikation ausführlich beschrieben.

Die Acylverbindungen der 4 isomeren Methylsubstitutionsprodukte IIa–d wurden durch Umsatz mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid bzw. mit Benzoylchlorid hergestellt. Dabei wurden mit überschüssigem Benzoylchlorid bei Gegenwart von K_2CO_3 in Chloroform N,N-Dibenzoylderivate XIa–d, mit Acetylchlorid bei gleichen Bedingungen jedoch Monoacetylderivate XIIa–d erhalten. Vom 4,6-Dimethyl-1-amino-pyridon-(2) (IIe) wurde das Monobenzoylderivat XIII hergestellt.



Zur weiteren Charakterisierung der neuen N-Amino-Verbindungen II–III wurden ausserdem die IR.-Spektren⁸⁾ herangezogen. Sie ergeben unter Einbeziehung des schon früher²⁾ publizierten Spektrums von I folgende Resultate.

⁸⁾ Die Absorptionsspektren wurden von Herrn Dr. P. Zoller an der Organisch-chemischen Anstalt der Universität aufgenommen; die IR.-Spektren auf einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer, Modell 21, das UV.-Spektrum auf einem *Unicam*-SP-500 Spektrophotometer mit Photomultiplier 1 P 28.

Charakteristisch für die IR.-Spektren von N-substituierten α -Pyridonen ist die starke, bei $6,05 \mu$ ⁹⁾–¹³⁾ liegende, durch die Carbonylgruppe bedingte sog. Amid I-Bande. Diese Bande zeigen die Verbindungen I, IIa–e und III im Bereich $5,99$ – $6,05 \mu$.

Die NH_2 -Deformationsbande, nach Bellamy¹⁰⁾ bei $6,06$ – $6,29 \mu$ liegend, fällt mit der durch Pyridin-Ringschwingungen hervorgerufenen Absorption bei $6,02$ – $6,26 \mu$ ¹⁰⁾ bzw. $6,20 \mu$ ⁹⁾–¹⁴⁾ zusammen. Die neuen Verbindungen I, IIa–c und III weisen diese starke Bande im Bereich von $6,28$ – $6,31 \mu$ auf. Beim 6-Methyl- und 4,6-Dimethylsubstitutionsprodukt (IIId und IIe) fehlt sie jedoch überraschenderweise.

Nach Wiley & Slaymaker⁹⁾ und Ramirez & Paul¹⁴⁾ ist ferner bei N-substituierten Pyridonen eine mittelstarke Bande im Bereich $6,47$ – $6,54 \mu$ zu beobachten. Diese Bande tritt ebenfalls bei den Verbindungen I, IIa–c und beim N-Pyridonylurethan V auf. Bei den 6-substituierten Verbindungen IIId und IIe sowie beim N-Aminochinolon (III) fehlt auch diese Bande. Hingegen liegt bei den beiden 6-substituierten Verbindungen eine starke Absorptionsbande bei $6,37 \mu$.

Bei allen neuen Aminoverbindungen wurde bei $3,01$ – $3,06 \mu$ eine schwache Bande gefunden. Nach Bellamy¹⁰⁾ tritt bei primären Aminen im Bereich $2,85$ – $3,00 \mu$ Absorption ein, die NH -Valenzschwingungen zugeordnet wird. Die beobachtete Verschiebung dieser Absorptionsstelle bei den N-Aminopyridonen nach längeren Wellenlängen dürfte durch Wasserstoffbrückenbindung bedingt sein.

Bei den in 5-Stellung des Pyridinringes substituierten Verbindungen IIc und III tritt eine starke Bande bei $12,07 \mu$ bzw. $12,13 \mu$ auf, welche nach Cook *et al.*¹²⁾ für zwei benachbarte Wasserstoffatome am heterocyclischen Ring charakteristisch ist.

Ausserdem weisen alle von uns untersuchten Spektren im Bereich $8,65$ – $8,82 \mu$ eine mittelstarke Absorption auf, die wahrscheinlich den Pyridinringschwingungen und Wasserstoffdeformationen zuzuschreiben ist¹⁵⁾.

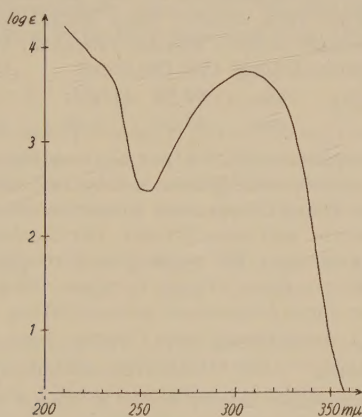


Fig. 1.

UV.-Spektrum von I, aufgenommen in Äthanol, $c = 4,63 \cdot 10^{-3}$ -m.

⁹⁾ R. H. Wiley & S. C. Slaymaker, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2393 (1956).

¹⁰⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955.

¹¹⁾ Sutherland, Disc. Farad. Soc. **9**, 274 (1950).

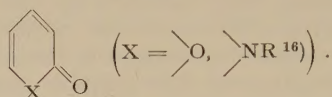
¹²⁾ D. J. Cook, R. S. Yunghans, T. R. Moore & B. E. Hoogenboom, J. org. Chemistry **22**, 211 (1957).

¹³⁾ B. Witkop, J. B. Patrick & M. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2641 (1951).

¹⁴⁾ F. Ramirez & A. P. Paul, J. org. Chemistry **19**, 183 (1954).

¹⁵⁾ Vgl. Cannon & Sutherland, Spektrochim. Acta **4**, 373 (1951).

Vom N-Amino- α -pyridon (I) wurde ausserdem noch das UV.-Spektrum aufgenommen. Dieses weist ein Absorptionsmaximum bei $305\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,47$) und eine Schulter bei $230\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,87$) auf (Fig. 1). Diese Daten decken sich mit jenen von Verbindungen des Typus



Mit diesen chemischen und spektroskopischen Befunden dürfte auch die Struktur der in dieser Arbeit beschriebenen Homologen von I sichergestellt sein.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer für seine Anregungen und sein Interesse an der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind, wenn nichts anderes angegeben, auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert.

Derivate von 1-Aminopyridon-(2) (I). – *N*-Acetyl-1-aminopyridon-(2) (V). 70 mg I²⁾ wurden in 5 ml Acetanhydrid gelöst und 24 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Entfernung der flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum bei 90° wurde der feste Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: mikrokristalline Körnchen vom Smp. $157\text{--}158^\circ$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 55,28	H 5,30	O 21,03%
	Gef. „ 55,04	„ 5,39	„ 20,92%

N-Benzoyl-1-aminopyridon-(2) (VI). 400 mg I-Hydrochlorid²⁾ und 2 g wasserfreies K_2CO_3 wurden in 30 ml CHCl_3 aufgeschlämmt und portionenweise unter Rühren mit 400 mg Benzoylchlorid in 2 ml CHCl_3 versetzt. Nach 2stünd. Rühren bei Zimmertemperatur wurde $\frac{1}{2}$ Std. auf 60° erhitzt, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Aus Benzol feine Nadelchen, Smp. $198\text{--}199,5^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 67,28	H 4,71	N 13,08%
	Gef. „ 67,20	„ 4,66	„ 12,93%

N-Carbobenzoxyl-1-aminopyridon-(2) (VII). 1,1 g I in 100 ml CHCl_3 und 3 g wasserfreies K_2CO_3 in 2 ml H_2O wurden unter Rühren mit 1,5 ml Carbobenzoxylchlorid versetzt. Nach 24-stünd. Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit festem wasserfreiem K_2CO_3 aufgekocht und heiss filtriert. Der Rückstand wurde noch zweimal mit je 100 ml CHCl_3 heiss extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf ca. 5 ml eingengt. Auf Zusatz von Äthanol fielen 970 mg Substanz, Smp. $131\text{--}133^\circ$ (unkorr.), aus. Aus der Mutterlauge wurden durch Ätherzusatz weitere 150 mg, Smp. $132,5\text{--}134^\circ$ (unkorr.) erhalten, total 1,12 g (46%). Aus Äthanol feine Prismen, Smp. $131,5\text{--}132^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$	Ber. O 19,65%	Gef. O 19,42%
--	---------------	---------------

Pyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-äthylester (VIII). 1,5 g I und 3 g Na_2CO_3 wurden in 5 ml H_2O gelöst und mit 80 ml Äther überschichtet. Unter Rühren wurde im Laufe von 1 Std. 2,8 g 95-proz. Chlorameisensäure-äthylester in Portionen zugegeben und noch 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Äthers wurde noch dreimal mit je 100 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther- und Chloroform-Extrakte ergaben beim Eindampfen 1,35 g (54%) Urethan vom Smp. $97\text{--}99^\circ$. Aus Äthanol-Äther feine, prismatische Nadelchen, Smp. $122\text{--}123^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$	Ber. C 52,74	H 5,53	N 15,38%
	Gef. „ 52,76	„ 5,38	„ 15,66%

¹⁶⁾ K. G. Cunningham, G. T. Newbold, F. S. Spring & J. Stark, J. chem. Soc. 1949, 2091; R. H. Wiley, L. H. Knabeschuh, L. V. Duckwall & N. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 625 (1954); L. Dorfman, Chem. Reviews 53, 47 (1953).

N-Phenyl-*N'*-pyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (IX). Die Lösung von 500 mg I in 10 ml abs. Äther wurde mit 500 mg Phenylisocyanat versetzt. Nach 10 Min. bildete sich ein feinfaseriger Niederschlag, der aus Methanol in Form einer feinen, seidenglänzenden Watte kristallisierte. Smp. 232–232,5°.

$C_{12}H_{11}O_2N_3$	Ber. C 62,87	H 4,84	O 13,96%
	Gef. „ 63,06	„ 4,80	„ 14,03%

Benzyliden-1-aminopyridon-(2) (X). Die Lösung von je 400 mg I und Benzaldehyd in 2 ml Äthanol wurde 2 Std. auf 80° erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand (760 mg) kristallisierte spontan beim Zusatz einiger Tropfen Aceton. Aus Äthanol-Äther, dann aus Aceton gelbliche, derbe Kristalle, Smp. 88–89°.

$C_{12}H_{10}ON_2$	Ber. C 72,71	H 5,09	O 8,07%
	Gef. „ 72,93	„ 5,20	„ 7,97%

1-Amino-3-methylpyridon-(2) (IIa) und Derivate. – 3-Methylpyridon-(2)¹⁷⁾ wurde analog der von Adams & Schrecker¹⁸⁾ für 6-Methylpyridon-(2) gegebenen Vorschrift ausgehend von 2-Amino-3-methylpyridin hergestellt. Ausbeute 86%, Smp. 137–140° (Lit.^{17a)} 140°).

1-Amino-3-methylpyridon-(2) (IIa) wurde analog I²⁾ aus 8,8 g 3-Methylpyridon-(2) hergestellt. Es wurden 4,92 g (49%) leicht bräunliche Substanz vom Smp. 86–91° erhalten. Aus Benzol weisse, feine Prismen vom Smp. 95–96°. Nach einigen Wochen färbten sich die Kristalle rosa.

$C_6H_8ON_2$	Ber. C 58,05	H 6,50	N 22,57%
	Gef. „ 57,88	„ 6,30	„ 22,72%

N-Acetyl-1-amino-3-methylpyridon-(2) (XIIa). 100 mg der Base IIa wurden 36 Std. in 10 ml Acetanhydrid stehengelassen, dann wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Aus Äthanol-Äther derbe Körnchen vom Smp. 124,5–125°.

$C_8H_{10}O_2N_2$	Ber. C 57,82	H 6,07	O 19,26%
	Gef. „ 57,69	„ 5,94	„ 19,44%

N-Dibenzoyl-1-amino-3-methylpyridon-(2) (XIa). 100 mg IIa in 5 ml $CHCl_3$ wurden mit 0,5 g K_2CO_3 und 2 ml Benzoylchlorid 48 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Zusatz von K_2CO_3 bis zum Aufhören der CO_2 -Entwicklung wurde das Produkt mit heissem $CHCl_3$ extrahiert. Aus Methanol, dann aus CCl_4 -Äthanol farblose Stäbchen vom Smp. 136–137°.

$C_{20}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 72,27	H 4,85	N 8,43%
	Gef. „ 72,52	„ 5,02	„ 8,34%

1-Amino-4-methylpyridon-(2) (IIb) und Derivate. – 4-Methylpyridon-(2)¹⁹⁾. 21,8 g 2-Amino-4-methylpyridin wurden nach O. Seide¹⁹⁾ diazotiert, verkocht und mit Soda alkalisch gemacht. Diese Lösung wurde viermal mit je 500 ml heissem Benzol ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und eingedampft. Ausbeute 18,5 g (85%), Smp. 129–131° (Lit.¹⁹⁾ 130°).

1-Amino-4-methylpyridon-(2) (IIb) wurde aus 8,9 g 4-Methylpyridon-(2) wie bei IIa gewonnen. Ausbeute 3,7 g (36%), Smp. 70–75°. Aus Benzol farblose Nadelchen vom Smp. 77–79°.

$C_6H_8ON_2$	Ber. C 58,05	H 6,05	N 22,57%
	Gef. „ 57,98	„ 6,35	„ 22,67%

¹⁷⁾ a) O. Seide, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 1805 (1924); b) V. Boekelheide & W. Linn, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1286 (1954).

¹⁸⁾ F. & R. Adams & A. W. Schrecker, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1186 (1949).

¹⁹⁾ O. Seide, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 791 (1924).

N-Acetyl-1-amino-4-methylpyridon-(2) (XIIb) wurde wie bei XIIa aus IIb mit Acetanhydrid erhalten. Aus Äthanol farblose Nadelchen vom Smp. 171–171,5°.

$C_8H_{10}O_2N_2$	Ber. C 57,82	H 6,07	N 16,86%
	Gef. „ 57,72	„ 6,12	„ 16,90%

N-Dibenzoyl-1-amino-4-methylpyridon-(2) (XIb) wurde aus IIb wie bei XIa beschrieben hergestellt. Aus Methanol gelbliche Spiesse vom Smp. 151°.

$C_{20}H_{16}O_3N_2$	Ber. O 14,44	N 8,43%	Gef. O 14,60	N 8,46%
----------------------	--------------	---------	--------------	---------

1-Amino-5-methylpyridon-(2) (IIc) und Derivate. – 5-Methylpyridon-(2)²⁰ wurde, ausgehend von 2-Amino-5-methylpyridin, analog dem 4-Methylpyridon-(2) hergestellt. Ausbeute 95%, Smp. des Rohproduktes 180–184° (Lit.²⁰) 182–183°.

1-Amino-5-methylpyridon-(2) (IIc) wurde aus 6,5 g 5-Methylpyridon-(2) wie bei IIa beschrieben hergestellt. Ausbeute 2,65 g (39%), Smp. 99–101°. Aus Benzol glimmerähnliche Schuppen, Smp. 100–101,5°.

$C_6H_8ON_2$	Ber. C 58,05	H 6,50	N 22,57%
	Gef. „ 58,02	„ 6,49	„ 22,67%

N-Acetyl-1-amino-5-methylpyridon-(2) (XIIc). Die Lösung von 100 mg IIc in 5 ml $CHCl_3$ wurde mit 500 mg K_2CO_3 und 1 ml Acetylchlorid versetzt. Nach 24 Std. wurde nochmals 1 ml Acetylchlorid zugesetzt und nach zwei Tagen soviel K_2CO_3 , bis keine CO_2 -Entwicklung mehr eintrat. Nach Entfernung des $CHCl_3$ im Vakuum wurde mit abs. Äthanol extrahiert und der Extrakt eingedampft. Aus Benzol derbe, mikrokristalline Stäbchen vom Smp. 156–157°. Die Analyse zeigt den Gehalt von 1 Mol Kristallwasser an.

$C_8H_{10}O_2N_2 \cdot H_2O$	Ber. C 52,16	H 6,57	N 15,21%
	Gef. „ 52,31	„ 6,66	„ 15,24%

N-Dibenzoyl-1-amino-5-methylpyridon-(2) (XIc) wurde aus IIc wie bei XIa beschrieben hergestellt. Aus Methanol glänzende, stark verwachsene Prismen vom Smp. 161,5–163,5°.

$C_{20}H_{16}O_3N_2$	Ber. N 8,43	O 14,44%	Gef. N 8,13	O 14,36%
----------------------	-------------	----------	-------------	----------

1-Amino-6-methylpyridon-(2) (IId) und Derivate. – 6-Methylpyridon-(2)²¹ wurde aus 2-Amino-6-methylpyridin wie beim 4-Methylpyridon-(2) beschrieben hergestellt. Ausbeute 70%, Roh-Smp. 159–160° (Lit.^{21a}) 159°.

1-Amino-6-methylpyridon-(2) (IId) wurde aus 6 g 6-Methylpyridon-(2) wie bei IIa beschrieben hergestellt. Ausbeute 2,7 g (39,5%), Smp. 69–71°. Aus Benzol-Petroläther feine Nadelchen vom Smp. 70–71,5°.

$C_6H_8ON_2$	Ber. C 58,05	H 6,50	O 12,89%
	Gef. „ 58,16	„ 6,27	„ 12,78%

N-Acetyl-1-amino-6-methylpyridon-(2) (XIId) wurde aus IId wie bei XIIc hergestellt. Aus Äther Smp. 140,5–141°.

$C_8H_{10}O_2N_2$	Ber. C 57,82	H 6,07	O 19,26%
	Gef. „ 58,08	„ 6,21	„ 19,22%

N-Dibenzoyl-1-amino-6-methylpyridon-(2) (XIId) wurde aus IId wie bei XIa beschrieben hergestellt. Aus Methanol leicht gelbliche Schuppen, Smp. 147–148,5°.

$C_{20}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 72,27	H 4,85	N 8,43%
	Gef. „ 71,91	„ 4,80	„ 8,17%

1-Amino-4,6-dimethylpyridon-(2) (IIe) und Benzoylderivat. 9,6 g 4,6-Dimethyl-2-aminopyridin wurden mit 5,85 g $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lösung diazotiert.

²⁰) F. H. Case, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2574 (1946).

²¹) a) E. Ochiai & Y. Ito, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 1111 (1941); b) O. Seide, Chem. Zbl. **1923**, III, 1022; F. & R. Adams & A. W. Schrecker, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1186 (1949).

Nach 2 stünd. Rühren bei Zimmertemperatur wurde auf 80° erhitzt, heiss mit Soda auf pH 8 eingestellt und in Eis gekühlt. Das in feinen verfilzten Nadeln ausfallende rohe 4,6-Dimethylpyridon-(2)²² (feucht 28 g) wurde in NH₂Cl-Lösung eingetragen, mit 25 ml 50-proz. NaOH versetzt und in Eis-Kochsalz 14 Std. gerührt. Sodann wurde auf ca. 80° erwärmt, zur Entfernung von überschüssigem NH₂Cl und NH₃ kurz evakuiert und 29 Std. mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde 24 Std. mit K₂CO₃ getrocknet, abgesaugt und das K₂CO₃ noch zweimal mit Äther ausgekocht. Nach Einengen auf ca. 75 ml kristallisierten bei –10° 2,1 g (19,5%) XIe, Smp. 89–91° (unkorr.). Aus Äther feine weisse Nadeln, Smp. 90–90,5°.

C ₇ H ₁₀ ON ₂	Ber. C 60,85	H 7,30	N 20,28%
	Gef. „ 60,84	„ 7,50	„ 20,50%

N-Benzoyl-1-amino-4,6-dimethylpyridon-(2) (XIII). 200 mg IIe, in 30 ml CHCl₃ gelöst, wurden mit 1,8 g wasserfreiem K₂CO₃ und mit 200 mg Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung erwärmte sich leicht und färbte sich nach ca. 1 Std. goldgelb. Nach 24-stünd. Stehen wurde mit Tierkohle behandelt, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand ergab aus Äthanol-Äther farblose, derbe Prismen vom Smp. 234–234,5°.

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂	Ber. C 69,40	H 5,83	O 13,21%
	Gef. „ 69,20	„ 5,92	„ 13,12%

3-Amino-4-methylthiazolon-(2) (IV). 5,7 g 4-Methyl-thiazolon-(2)²³ wurden mit einer Chloraminlösung – aus 65 ml 1,93-m. NaOCl und 213 ml 1,76-m. NH₃ – und mit 80 ml 50-proz. NaOH versetzt und 10 1/2 Std. in Eis-Kochsalz gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann 12 Std. mit Äther extrahiert und der Extrakt mit K₂CO₃ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieben 400 mg eines gelbroten, z. T. kristallisierenden Öls, das aus Benzol wenig rotbraune Nadeln vom Smp. 122,5–123,5° ergab.

C ₄ H ₆ ON ₂ S	Ber. C 36,91	H 4,65	S 24,63%
	Gef. „ 37,51	„ 4,77	„ 24,57%

1-Aminochinolon-(2) (III). Das Natriumsalz von 4 g Chinolon-(2) wurde wie bei IV beschrieben mit NH₂Cl umgesetzt. Nach Zusatz von 50 ml 50-proz. NaOH wurde 12 Std. mit Äther extrahiert. Der mit K₂CO₃ getrocknete Extrakt ergab beim Eindampfen 300 mg Substanz vom Smp. 90–120°. Aus Benzol weisse Nadeln, Smp. 126–127° (Lit.⁷) 127°).

C ₉ H ₈ ON ₂	Ber. C 67,48	H 5,03	O 9,99%
	Gef. „ 67,61	„ 5,00	„ 10,03%

Die Elementaranalysen verdanken wir teils dem Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt (E. Thommen), teils dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

Zusammenfassung.

Durch Umsatz von Chloramin mit methylsubstituierten 2-Pyridonen sowie mit 2-Chinolon und 4-Methyl-2-thiazolon wurden die N-Aminoderivate dieser Verbindungen erhalten. Diese wurden durch ihr chemisches und optisches Verhalten charakterisiert.

²²) J. Ch. Bardhan, J. chem. Soc. **1929**, 2223; J. L. Simonsen & M. Nayak, *ibid.* **107**, 792 (1915).

²³) A. Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 1784 (1928).

Über Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolone-(2)

Beim Versuch, zwei Molekeln N-Amino-pyridon-(2)²⁾ (I) mit Phosgen zu einem Harnstoffderivat zu verknüpfen, wurde ein neues Ringsystem gefunden, dessen Struktur und Eigenschaften im folgenden diskutiert werden.

Phosgen reagiert bekanntlich in wässrig-alkalischer Lösung mit Aminen unter Bildung von symm. Harnstoffderivaten³⁾. Beim Umsatz in trockenem, inertem Milieu mit⁴⁾ oder ohne Zusatz einer tertiären Base⁵⁾ bilden sich hierbei Isocyanate, welche je nach Reaktionsbedingungen mit dem Amin unter Bildung von symm. Harnstoffderivaten weiter reagieren können⁶⁾. Es war von Interesse, den Verlauf dieser Reaktion bei N-Aminopyridon-(2) (I) und seinen Homologen zu untersuchen.

Die Reaktion von 1-Amino-pyridon-(2) mit Phosgen in wässriger, Soda-alkalischer Lösung ergab nicht das erwartete Harnstoffderivat II. In weiteren Versuchen wurden dieselben Komponenten in Chloroform bei Gegenwart von K_2CO_3 zur Reaktion gebracht; wir erhielten dabei eine Substanz vom Smp. 225° und der Summenformel $C_6H_4O_2N_2$. Um das Harnstoffderivat II konnte es sich auf Grund der Summenformel nicht handeln. Die Möglichkeit, dass das Pyridon-(2)-yl-(1)-isocyanat (III) entstanden war, konnte auf Grund folgender Tatsachen ebenfalls ausgeschlossen werden:

1. Die Substanz zeigt den für ein Isocyanat unwahrscheinlich hohen Smp. 225°.
2. Sie ist in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Petroläther, schwer- bis unlöslich.
3. Aus Wasser und Alkoholen lässt sich die Substanz unzersetzt umkristallisieren.
4. Im IR.-Spektrum fehlt vor allem die für $-N=C=O$ charakteristische Bande bei $4,4 \mu^7)$ und die Pyridon-Carbonylbande bei 6μ .

²⁾ a) K. Hoegerle & H. Erlenmeyer, Helv. **39**, 1203 (1956); b) K. Hoegerle, Helv. **41**, 539 (1958).

³⁾ D. F. Kutepov & Z. G. Vukolova, Ž. obšč. Chim. **24**, 698 (1954); Chem. Abstr. **49**, 5341 (1955).

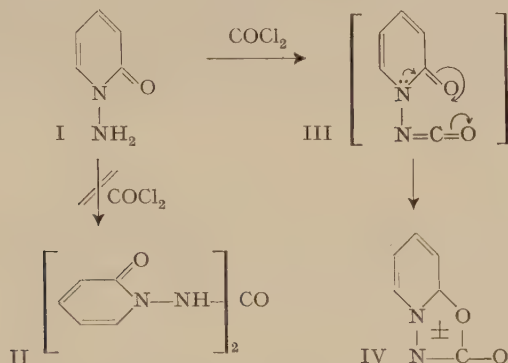
⁴⁾ R. J. Slocombe, E. E. Hardy, J. H. Saunders & R. L. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1888 (1950).

⁵⁾ W. L. Mosby, J. Amer. chem. Soc. **76**, 936 (1954).

⁶⁾ V. Papesch & E. F. Schröder, J. org. Chemistry **16**, 1879 (1951); J. A. F. Gardner, C. B. Purves & L. Mitchell, Canad. J. Research **26b**, 668 (1948).

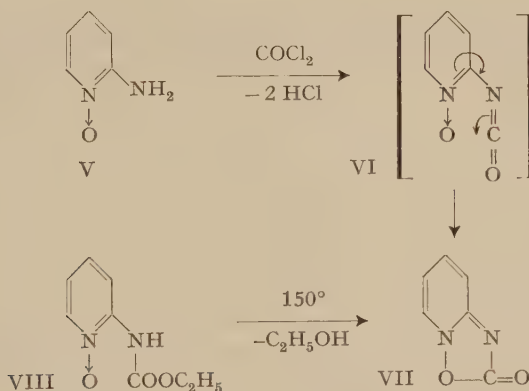
⁷⁾ N. Bortnick, L. S. Luskin, M. D. Hurwitz & A. W. Rytina, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4358 (1956); W. H. Davison, J. chem. Soc. **1953**, 3712.

Wir vermuteten daher, dass das möglicherweise als Zwischenprodukt auftretende Isocyanat III sich unter Ringschluss zu einem stabileren Produkt, dem Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (IV) isomerisiert hatte.



In diesem Zusammenhang ist eine kurz nach Abschluss unserer Versuche erschienene Arbeit von *Boyer et al.*⁸⁾ zu erwähnen. Diese Autoren setzten 2-Aminopyridin-N-oxyd (V) mit Phosgen in Chloroform um. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der hierbei erhaltenen Verbindung führten die Autoren dazu, – in Analogie zu unserer obigen Vermutung – anzunehmen, dass aus dem auch hier als Zwischenprodukt gebildeten Isocyanat VI unter Ringschluss das Pyrid[1,2-b][1,2,4]oxdiazolon-(2) (VII) entstanden war.

Dieselbe Verbindung wurde gleichzeitig von *A. Katritzky*⁹⁾ aus Pyridin-N-oxyd-2-carbaminsäure-äthylester (VIII) durch trockenes Erhitzen auf 150° erhalten:

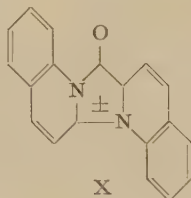
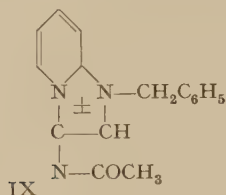


Bildung und Struktur der Verbindung VII sind demnach ganz analog wie bei dem von uns aus N-Amino-pyridon-(2) (I) erhaltenen und als Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (IV) aufgefassten Produkt.

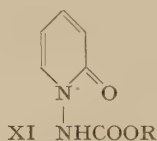
⁸⁾ J. H. Boyer, R. Borgers & L. T. Wolford, J. Amer. chem. Soc. **79**, 678 (1957).

⁹⁾ A. R. Katritzky, J. chem. Soc. **1956**, 2063.

Da Verbindung IV in mehreren mesomeren polaren Grenzformen, nicht aber als unpolare Struktur formuliert werden kann und da das Ringsystem auf Grund des vorliegenden π -Elektronensextetts aromatisch ist, handelt es sich bei IV nach der von *Baker & Ollis*¹⁰⁾ gegebenen Definition um eine mesoionische Verbindung¹¹⁾¹²⁾. Sie stellt einen neuen Vertreter der polycyclischen mesoionischen Verbindungen mit anelliertem Pyridinring dar; aus dieser Klasse waren bisher nur die beiden Verbindungen IX¹³⁾ und X¹⁴⁾ bekannt¹⁵⁾.

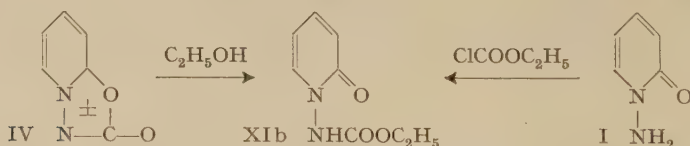


Die neue Verbindung IV vom Smp. 225° lässt sich aus Wasser, Alkoholen oder Chloroform ohne wesentliche Zersetzung umkristallisieren. Erst nach dreitägigem Kochen in alkoholischer Lösung konnte eine Ringöffnung zu Pyridon-(2)-yl-(1)-urethanen (XIa-e) erzielt werden.



- a R = CH₃
- b R = C₂H₅
- c R = n-C₃H₇
- d R = n-C₄H₉
- e R = Cyclohexyl

Das mit Äthanol auf diese Weise erhaltene Äthylurethan XIb erwies sich mit dem aus N-Aminopyridon-(2) (I) und Chlorameisensäure-äthylester erhaltenen Produkt^{2b)} auf Grund des Misch-Smp. und der Analysen als identisch.



¹⁰⁾ W. Baker & W. D. Ollis, *Quart. Reviews* **11**, 15 (1957).

¹¹⁾ Die bekanntesten und am eingehendsten untersuchten Vertreter von mesoionischen Verbindungen sind die substituierten ψ -5-Keto-3,5-dihydro-1-oxa-2,3-diazole, meist Sydnone benannt; vgl. ¹⁰⁾.

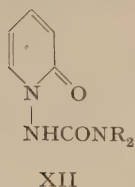
¹²⁾ Aus praktischen Gründen halten wir uns in dieser Arbeit an das von J. C. E. Simpson, *J. chem. Soc.* **1946**, 95, vorgeschlagene Symbol $\pm$ zur Formulierung der mesoionischen Natur eines Ringsystems; für weitere Schreibweisen vgl. ¹⁰⁾.

¹³⁾ N. W. Bristow, P. T. Charlton, D. A. Peak & W. F. Short, *J. chem. Soc.* **1954**, 4748.

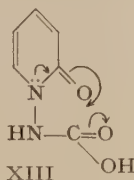
¹⁴⁾ F. Krollpfeiffer & K. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **530**, 34 (1937).

¹⁵⁾ Einige Thioderivate sollten nach G. F. Duffin & J. D. Kendall, *J. chem. Soc.* **1951**, 734; **1956**, 361, 3189, und Baker & Ollis¹⁰⁾ als kovalente Strukturen formuliert und nicht in die Gruppe der mesoionischen Verbindungen eingeordnet werden.

Mit NH_3 und aliphatischen Aminen reagierte IV nach 12-stünd. Stehen zu Pyridon-(2)-yl-(1)-harnstoffderivaten (XII).



- a R = H
b R = CH_3
c R = C_2H_5



Wurde IV mit N-Aminopyridon-(2) (I) 5 Min. geschmolzen, so liess sich aus dem Reaktionsgemisch der symm. Dipyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (II) isolieren, welcher, wie erwähnt, aus I und Phosgen nicht erhalten werden konnte.

Versuche, durch Umsatz von IV mit Wasser zur Carbaminsäure XIII zu gelangen, die möglicherweise nach dem in XIII angegebenen Schema stabilisiert sein könnte, führten nach 48 stünd. Reaktion bei 90° zu 1-Aminopyridon-(2) (I). Die intermediär gebildete Carbaminsäure XIII war offenbar bei diesen Bedingungen decarboxyliert worden. Reaktion bei $65\text{--}70^\circ$ ergab nach 3 Tagen ein Produkt vom Smp. $213\text{--}214,5^\circ$, Misch-Smp. mit IV (Smp. 225°) $195\text{--}201^\circ$. Die Analysenwerte lassen vermuten, dass die Ausgangsmolekel H_2O aufgenommen hatte. Ein reines Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden.

Von Homologen der neuen Ringverbindung IV wurden die 4 Methyl-Substitutionsprodukte XIVa–d, das Dimethylderivat XIVE und das Chinolin-Analoge XV hergestellt. Zur Charakterisierung dieser neuen Verbindungen wurden wie beim Grundkörper mit Methanol bzw. Äthanol die Methyl- (XVIa–e) bzw. Äthylurethane (XVIIa–e), sowie mit NH_3 bzw. dem entsprechenden Methyl-amino-pyridon die Methylpyridonyl-harnstoffe XVIIIa–e bzw. die symm. Di(methylpyridonyl)-harnstoffe XIXa–e hergestellt.

Für die weitere Charakterisierung der Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolone-(2) sind sodann die IR.-Spektren¹⁶⁾ bedeutsam.

Nach Earl und Mitarb.¹⁷⁾, Fugger und Mitarb.¹⁸⁾, sowie Daeniker & Druey¹⁹⁾ absorbieren die Sydnone¹¹⁾ im Bereich $5,66\text{--}5,80\ \mu$. Die in Nujol aufgenommenen IR.-Spektren dieser Verbindungen weisen in diesem Bereich eine breite Bande mit zwei Absorptionsmaxima bei $5,66\text{--}5,71\ \mu$ und $5,80\ \mu$ auf. Diese Bande wird der Carbonylfunktion des Oxdiazolonrings zugeschrieben. In Übereinstimmung mit diesen Angaben zeigt auch Verbindung IV in Nujol eine – allerdings etwas nach kürzeren Wellenlängen verschobene – breite Bande mit Spitzen bei $5,60\ \mu$ (mittelstark) und $5,73\ \mu$ (stark); in CH_2Cl_2 ist diese breite Bande weniger stark aufgespalten und weist nur noch ein deutliches Maximum bei $5,62\ \mu$ auf. Die homologen Methylpyridoxdiazolone XIVa–d und das Chinol-oxdiazolon XV absorbieren ebenfalls im Bereich $5,61\text{--}5,66\ \mu$ (in CH_2Cl_2 aufgenommen). Ableitungen über den Zustand der Carbonylgruppe sind in diesem Fall schwer zu treffen, da dieses System

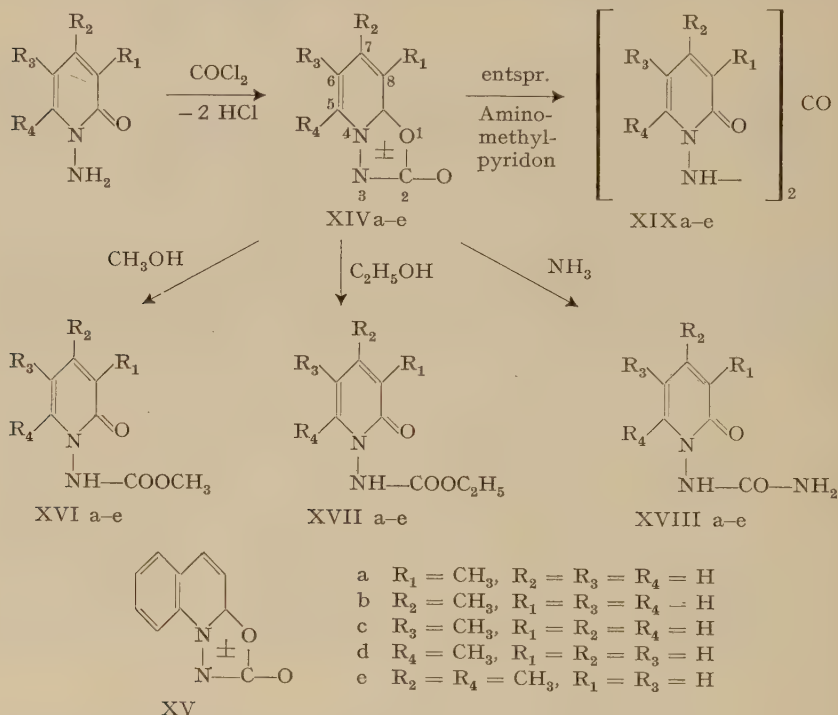
¹⁶⁾ Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Herrn Dr. P. Zoller an der Organisch-chemischen Anstalt der Universität auf einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen.

¹⁷⁾ J. C. Earl, R. J. W. Le Fèvre, A. G. Pulford & A. Walsh, J. chem. Soc. **1951**, 2007.

¹⁸⁾ J. Fugger, J. M. Tien & I. N. Hunsberger, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1843 (1955).

¹⁹⁾ H. U. Däniker & J. Druey, Helv. **40**, 918 (1957).

einen neuen, «resonierenden» Ring enthält. Nach *Earl et al.*¹⁷⁾ ist zudem, wenn die Carbonylgruppe Teil eines Ringes ist, deren Frequenz eine komplexe Funktion von Ringspannung, Ringsubstitution, Konjugation und anderen Faktoren. Dennoch spricht die Lage der Carbonylaborption bei $5,62\ \mu$ gegen das Vorliegen einer im Sinne $=\text{C}-\text{O}^\ominus$ aufgerichteten Carbonylgruppe, da ein solches System im Gebiet $6,2\text{--}6,4\ \mu$ ²⁰⁾ absorbieren sollte. Bei $8,62\text{--}8,81\ \mu$ tritt auch bei den Pyridoxdiazolonen die bei den 1-Aminopyridonen aufgefundene²¹⁾ und den Pyridinringschwingungen und Wasserstoffdeformationen zugeschriebene Bande auf. Eine Ausnahme bildet die Verbindung XIVd, die bei $8,45\ \mu$ absorbiert.



Ausser diesen charakteristischen Banden weisen die Spektren der untersuchten Verbindungen noch weitere Banden auf, die jedoch nicht gedeutet werden konnten.

$6,06\text{--}6,12\ \mu$ (Chinoloxdiazolon (XV) $6,15\ \mu$) schwach

$6,58\text{--}6,68\ \mu$ (Chinoloxdiazolon (XV) $6,50\ \mu$) stark

$7,30\text{--}7,44\ \mu$ (Chinoloxdiazolon (XV) $7,35\ \mu$) mittel

$8,10\text{--}8,35\ \mu$ (Bei den 5-substituierten Verbindungen XIVc und XV fehlt diese Bande, dagegen weisen diese Substanzen wiederum eine starke Absorption bei $12,30\ \mu$ auf²¹⁾.)

Ein Vergleich der UV.-Spektren²²⁾ von Sydnonen¹¹⁾ mit jenen der neu dargestellten Verbindungen, IV, XIVa-e und XV (Fig. 1) muss mit Vorsicht vorgenommen werden, da

²⁰⁾ A. Weissberger, *Technique of organic Chemistry*, Vol. IX: Chemical Applications of Spectroscopy, New York 1956, p. 452; H. Gilman, *Organic Chemistry*, Vol. III, New York 1953, p. 140.

²¹⁾ Vgl. 2b).

²²⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller, an der Organisch-chemischen Anstalt der Universität auf einem Unicam-Sp-500-Spektrophotometer mit Photomultiplier 1 P 28.

Anellierung eines aromatischen Ringes das Spektrum weitgehend verändern kann. Wie sich aus den Literaturangaben^{19) 23–25)} ergibt, tritt bei Sydnonen im Gebiet von ca. 3000 Å ein Maximum auf. *Baker et al.*²⁴⁾ stellten dabei fest, dass Sydnone, bei denen eine Konjugation der Substituenten mit dem Ring nicht möglich ist, bei ca. 2900 Å absorbieren, hingegen Sydnone, deren Substituenten mit dem Ring in Konjugation treten können, um 3100 bis 3330 Å. Die strukturverwandten Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolone-(2) zeigen nun ebenfalls ein Maximum bei 2900–3050 Å ($\log \epsilon = 3,8$). Beim Dimethylpyridoxdiazolon XIVe fehlt jedoch ein ausgeprägtes Maximum an dieser Stelle.

Eine weitere, bei Sydnonen auftretende Absorptionsstelle im Gebiet 2380–2550 Å scheint weitgehend von den Substituenten abzuhängen. Das neue Ringsystem weist bei 2200–2220 Å und bei 2625–2680 Å ($\log \epsilon = 4,1$ – $4,2$ bzw. $3,87$ – $3,95$) Maxima auf. Zur Übersicht sind in Tabelle 1 die UV.-Absorptionsmaxima zusammengestellt.

Tabelle 1.

UV.-Absorptionsmaxima von Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolonen-(2).

Verbindung		$\lambda_{\max}$ Å	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$ Å	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$ Å	$\log \epsilon$
Pyridoxdiazolon	IV	2200	4,11	2625	3,87	2970	3,86
8-Methyl-	„ XIVa	2220	4,19	2650	3,95	2950	3,82
7-Methyl-	„ XIVb	2220	4,11	2640	3,91	2960	3,87
6-Methyl-	„ XIVc	2220	4,15	2650	3,95	3050	3,85
5-Methyl-	„ XIVd	2220	4,21	2680	3,95	2900	3,80
5,7-Dimethyl-	„ XIVe	2220	4,07	2670	3,86	(2930)	(3,82)
Chinoloxdiazolon	XV	2260	4,55	2700	4,02	3250	3,77

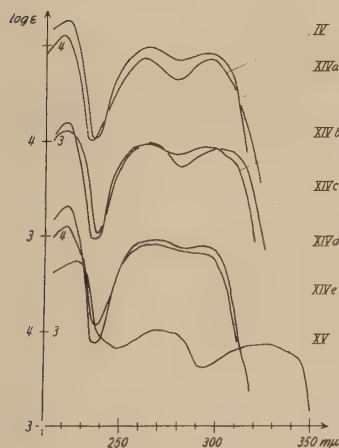


Fig. 1

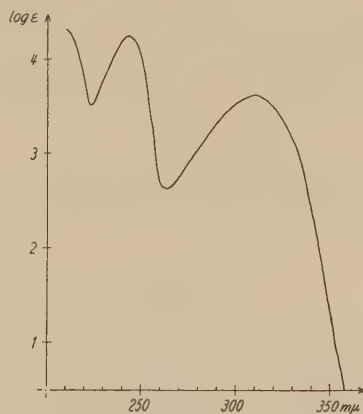
UV-Spektren in Äthanol, $c = 10^{-4}$ -m.

Fig. 2

UV-Spektrum von VII aufgenommen in Äthanol, $c = 3,23 \cdot 10^{-3}$ -m.

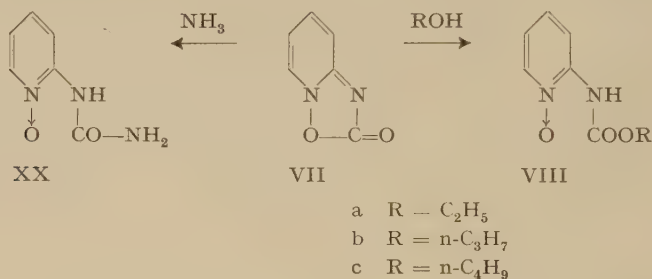
²³⁾ D. Ll. Hammick, A. W. Rowe & D. J. Voaden, *Chemistry & Ind.* **1954**, 251.

²⁴⁾ W. Baker, W. D. Ollis & V. D. Poole, *J. chem. Soc.* **1949**, 307.

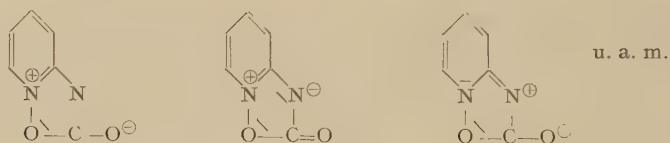
²⁵⁾ J. C. Earl, R. J. W. Le Fèvre & I. R. Wilson, *J. chem. Soc.* **1949**, S 103.

Zu Vergleichszwecken wurde auf analoge Weise wie das oben beschriebene Pyridoxdiazolon IV – also entsprechend der Methode von *Boyer et al.*⁸⁾, jedoch unter anderen experimentellen Bedingungen – die Verbindung VII hergestellt. Sie entstand hierbei in sehr guter Ausbeute und zeigte den Smp. 203,5–204,5°²⁶⁾. Andererseits wurde versucht, das Pyridoxdiazolon IV in Anlehnung an die Arbeit von *Katritzky*⁹⁾ aus dem Pyridon-(2-yl)-(1)-äthylurethan (XIb) herzustellen. Das Urethan sollte beim trockenen Erhitzen unter Abspaltung von Äthanol zur Verbindung IV cyclisiert werden. Bei 120–130° begann jedoch das Urethan zu sublimieren; eine Abspaltung von Äthanol konnte nicht beobachtet werden.

Die beiden isomeren Pyridoxdiazolone (IV und VII) besitzen ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften. Wie IV ist auch VII noch zu Reaktionen fähig, welche auf das Vorhandensein einer potentiellen Isocyanat-Gruppierung schliessen lassen. So erhält man beim Umsatz von VII mit Aminen Harnstoffderivate, z. B. XX (vgl. ⁹⁾), und beim längeren Erhitzen mit Alkoholen öffnet sich der Oxdiazolonring unter Bildung von Urethanen (VIII).



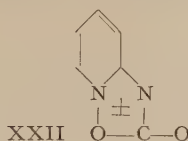
Wie schon *Katritzky*⁹⁾ ausführt, lässt sich auch VII in mehreren polaren Strukturen, wie z. B.



formulieren, die ebenso wie IV zwei aromatische Ringe mit je 6 π -Elektronen aufweisen. Das IR.-Spektrum von Verbindung VII zeigt in der Tat grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von Verbindung IV, insbesondere in der Lage der Carbonylbande (5,62 μ bzw. 5,64 μ). Auch das UV.-Spektrum (Fig. 2) von VII weist wie die Sydnone bei 3100 Å ($\log \epsilon = 3,61$) ein Maximum auf. Auf Grund dieser Tatsachen wäre es wohl gerechtfertigt, auch Verbindung VII, trotz der

²⁶⁾ *Katritzky*⁹⁾ fand den Smp. 203–205°, *Boyer et al.*⁸⁾ geben 185–187° an; letzteres Präparat dürfte stark verunreinigt sein.

möglichen klassischen Formulierung, den mesoionischen Verbindungen zuzuordnen. Strukturformel VII wäre dann durch Formel XXII zu ersetzen.



Ich danke Herrn *Prof. Dr. H. Erlenmeyer* für seine Anregungen und sein Interesse an der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind, wenn nicht anders angegeben, auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert.

Die Pyridoxdiazolone XIVa–e wurden, soweit nicht anderes bemerkt, wie die Grundverbindung IV hergestellt, deren Derivate wie die entsprechenden Derivate des Grundkörpers.

Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (IV) und Derivate. Zur Lösung von 2 g 1-Aminopyridon-(2) (I) in 100 ml CHCl_3 gab man 20 g feingepulvertes, wasserfreies K_2CO_3 . Unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Rühren wurde 10 Min. ein kräftiger Strom von Phosgen eingeleitet. Nach Stehen über Nacht wurde abgenutscht und der Rückstand in einer *Soxhlet*-Apparatur 48 Std. mit dem Filtrat extrahiert. Der CHCl_3 -Extrakt ergab, auf die Hälfte des Volumens eingengt, 1,85 g IV vom Smp. 215–221°. Aus der Mutterlauge wurden weitere 200 mg vom Smp. 221–223° erhalten, total 2,05 g (83%). Das Produkt ist in polaren Lösungsmitteln löslich und schwer bis unlöslich in unpolaren wie Äther und Petroläther. Aus Methanol stark verwachsene Tafeln vom Smp. 225°.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 52,94	H 2,96	N 20,58	O 23,51%
	Gef. „ 53,02	„ 3,11	„ 20,70	„ 23,32%

Pyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (XIIa). Ca. 50 mg IV wurden unter leichtem Erwärmen in 2 ml konz. NH_3 gelöst. Nach 12stünd. Stehen wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es verblieben farblose Kristalle vom Smp. 200–205° (unkorr.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol, Smp. 197–198°.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$	Ber. C 47,06	H 4,61%	Gef. C 47,28	H 4,65%
--	--------------	---------	--------------	---------

N-Pyridon-(2)-yl-(1)-N'-dimethyl-harnstoff (XIIb). 200 mg IV wurden in 5 ml 33-proz. wässriger Dimethylaminlösung gelöst und 48 Std. stehengelassen. Der beim Eindampfen im Vakuum verbleibende Rückstand gab aus Dioxan-Aceton farblose Blättchen vom Smp. 187–188,5°.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$	Ber. C 53,03	H 6,12	O 17,66%
	Gef. „ 53,26	„ 6,23	„ 17,72%

N-Pyridon-(2)-yl-(1)-N'-diäthyl-harnstoff (XIIc). 100 mg IV wurden mit 3 ml Diäthylamin wie bei XIIb umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Essigester derbe Prismen, Smp. 126–127°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$	Ber. C 57,40	H 7,23	N 20,08%
	Gef. „ 57,60	„ 7,43	„ 20,13%

Symm. Di-(pyridon-(2)-yl-(1))-harnstoff (II). Die Mischung von 50 mg IV und 100 mg 1-Aminopyridon-(2) (I) wurde auf einer kleinen Flamme geschmolzen und die Schmelze 5 Min. weiter erhitzt. Das beim Abkühlen erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit heissem Äther von überschüssigem I befreit und aus Methanol-Essigester umkristallisiert. Smp. 199–201°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$	Ber. C 53,66	H 4,09	O 19,49%
	Gef. „ 53,57	„ 4,03	„ 19,39%

Pyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-methylester (XIa). 100 mg IV wurden in 8 ml trockenem Methanol 5 Tage am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der kristallin erstarrte Rückstand aus Methanol-Äther umkristallisiert. Stark verwachsene Schuppen, Smp. 151–152°.

$C_7H_8O_3N_2$ Ber. C 50,00 H 4,80% Gef. C 49,83 H 4,56%

Pyridon-(2)-yl(1)-carbaminsäure-äthylester (XIb) wurde analog XIa durch 5-tägiges Kochen von IV in Äthanol hergestellt. Aus Äther-Petroläther derbe Prismen vom Smp. 124 bis 124,5°. Misch-Smp. mit dem aus N-Aminopyridon-(2) (I) und Chlorameisensäure-äthylester gewonnenen Präparat^{2a}) (Smp. 122–123°): 123–124,5°.

$C_8H_{10}O_3N_2$ Ber. C 52,74 H 5,53 O 26,35%
Gef. „ 52,75 „ 5,65 „ 26,28%

Pyridon-(2)-yl-(2)-carbaminsäure-n-propylester (XIc) wurde durch 3-tägiges Kochen von IV in n-Propanol hergestellt. Aus Äther Quader vom Smp. 100–101°.

$C_9H_{12}O_3N_2$ Ber. C 55,09 H 6,17 N 14,28%
Gef. „ 55,14 „ 5,89 „ 14,61%

Pyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-n-butylester (XIId) wurde aus IV und n-Butanol analog XIa hergestellt. Aus Äther derbe Quader, Smp. 81–81,5°.

$C_{10}H_{14}O_3N_2$ Ber. C 57,13 H 6,71 N 13,33%
Gef. „ 57,27 „ 6,58 „ 13,42%

Pyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-cyclohexylester (XIe). 100 mg IV wurden in 100 mg Cyclohexanol unter Erwärmen gelöst, mit 10 ml Benzol versetzt und 4 Tage am Rückfluss gekocht. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand mit Äther versetzt, wobei das Urethan in kugelförmigen Aggregaten kristallisierte. Aus Äther-Petroläther längliche Blättchen, Smp. 134–136°.

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ Ber. C 61,00 H 6,83 N 11,86%
Gef. „ 61,02 „ 6,88 „ 11,80%

Pyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure (XIII). 200 mg IV wurden in 10 ml H_2O 3 Tage auf 65–70° erhitzt. Nach Eindampfen auf das halbe Volumen bildeten sich grosse Prismen vom Smp. 213–214,5°, Misch-Smp. mit IV (Smp. 225°): 195–201°.

Subst. Smp. 213–214,5°	Gef. C 48,06	H 4,80	O (26,69)	N 20,46%
	„ 47,94	„ 5,03	„ (26,57)	„ 20,45%
	„ 47,56	„ 5,23	„ 28,74	„ (18,47)%

Carbaminsäure XIII, $C_6H_6O_3N_2$	Ber. „ 46,76	„ 3,92	„ 31,14	„ 18,18%
Pyridoxdiazolon IV, $C_6H_4O_2N_2$	Ber. „ 52,94	„ 2,96	„ 23,51	„ 20,58%

(Die in Klammern angegebenen Werte sind keine Analysenresultate, sondern durch Ergänzung auf 100% errechnet.)

5-Methyl-pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (XIVd) und Derivate. Umsatz von 3 g 1-Amino-6-methyl-pyridon-(2) und 30 g K_2CO_3 in 100 ml $CHCl_3$ mit Phosgen und Einengen des $CHCl_3$ -Extrakts ergab 3,1 g XIV d vom Smp. 229–232°, Äther-Zusatz noch 200 mg vom Smp. 222–226°, total 3,3 g (91%). Aus $CHCl_3$ feinkörnige Aggregate vom Smp. 227,5–228°.

$C_7H_6O_2N_2$ Ber. C 56,00 H 4,03 N 18,66%
Gef. „ 56,22 „ 4,07 „ 18,90%

6-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (XVIIIId). 200 mg XIVd wurden in 15 ml Ammoniak (1:1) 24 Std. stehengelassen. Der Eindampf-Rückstand gab aus Äthanol glänzende Rhomben vom Smp. 197–198°.

$C_7H_9O_2N_3$ Ber. C 50,29 H 5,43 N 25,14%
Gef. „ 50,42 „ 5,53 „ 24,93%

Symm. Di-(6-methylpyridon-(2)-yl-(1))-harnstoff (XIXId). 100 mg XIVd wurden mit 200 mg 6-Methyl-1-aminopyridon-(2) im Ölbad geschmolzen und 30 Min. auf 180° erhitzt.

Das Reaktionsgemisch kristallisierte beim Abkühlen. Aus Methanol-Äther blassgelbes, mikrokristallines Pulver vom Smp. 190,5–191,5°.

$C_{13}H_{14}O_3N_4$	Ber. C 56,93	H 5,15	O 17,50%
Gef. „	57,22	„ 5,46	„ 17,64%

6-Methyl-pyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-methylester (XIVd). 300 mg XIVd wurden durch 6-tägiges Kochen in methanolischer Lösung in XIVd übergeführt. Der Eindampf-Rückstand lieferte aus Methanol-Äther farblose Mikrokristalle vom Smp. 173–174°.

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber. C 52,74	H 5,53	O 26,35%
Gef. „	52,72	„ 5,60	„ 26,52%

6-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-äthylester (XVIIId) wurde aus XIVd durch 3-tägiges Kochen in Äthanol erhalten. Aus Äthanol farblose Körner vom Smp. 164,5–167°.

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber. C 55,09	H 6,17	O 24,46%
Gef. „	55,25	„ 6,22	„ 24,53%

6-Methyl-pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (XIVc) und Derivate. 3 g 5-Methyl-1-aminopyridon-(2) und 30 g K_2CO_3 wurden in 50 ml Chloroform mit Phosgen umgesetzt. 1. Fraktion: 2,1 g vom Smp. 180–182° (unkorr.), 2. Fraktion (mit Äther gefällt): 650 mg vom Smp. 145–155° (unkorr.); total 2,75 g (76%). Aus Chloroform farbloses mikrokristallines Pulver, Smp. 179,5–180°.

$C_7H_6O_2N_2$	Ber. C 56,00	H 4,03	N 18,66%
Gef. „	55,89	„ 3,81	„ 18,52%

5-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (XVIIId) wurde durch 2-tägiges Stehen von 200 mg XIVc in 15 ml NH_3 (1:1) erhalten. Aus Äthanol-Wasser feine, seidenglanzende Nadelchen und derbe Prismen, beide vom Smp. 211–212,5°.

$C_7H_9O_2N_3$	Ber. C 50,29	H 5,43	N 25,14%
Gef. „	50,17	„ 5,35	„ 24,95%

Symm. Di-(5-methylpyridon-(2)-yl-(1))-harnstoff (XIXc). 100 mg XIVc und 200 mg 5-Methyl-1-aminopyridon-(2) wurden 1 Std. auf 230° erhitzt. Die erstarrte Schmelze wurde dreimal aus Methanol-Äther, dann aus Äther umkristallisiert: bräunliches Pulver vom Smp. 193–195°.

$C_{13}H_{14}O_3N_4$	Ber. C 56,93	H 5,15	O 17,50%
Gef. „	56,89	„ 5,39	„ 17,49%

5-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-methylester (XVIc). XIVc wurde 2 Tage in Methanol gekocht. Aus Methanol-Äther farblose, schiefwinklige Blättchen vom Smp. 163 bis 163,5°.

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber. C 52,74	H 5,53	N 15,38%
Gef. „	52,64	„ 5,45	„ 15,57%

5-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-äthylester (XVIIc). XIVc wurde 2½ Tage in Äthanol gekocht. Aus Äthanol farblose Körnchen vom Smp. 162°.

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber. C 55,09	H 6,17	O 24,46%
Gef. „	55,58	„ 6,28	„ 24,39%

7-Methyl-pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (XIVb) und Derivate. XIVb wurde aus 2,5 g 4-Methyl-1-aminopyridon-(2) und 25 g K_2CO_3 in 50 ml Chloroform mit Phosgen hergestellt. 1. Fraktion: 1,35 g vom Smp. 168–171° (unkorr.); 2. Fraktion (unter Ätherzusatz gefällt): 850 mg vom Smp. 112–145° (unkorr.); insgesamt 2,2 g (72,5%). Aus Chloroform glänzende Blättchen vom Smp. 169°.

$C_7H_6O_2N_2$	Ber. C 56,00	H 4,03	N 18,66%
Gef. „	56,18	„ 3,93	„ 18,61%

4-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (XVIIIb) wurde aus 200 mg XIVb und 15 ml Ammoniak (1:1) erhalten. Aus Äthanol farbloses Pulver vom Smp. 211–212°.

$C_7H_9O_2N_3$	Ber. C 50,29	H 5,43	N 25,14%
	Gef. „ 50,39	„ 5,22	„ 25,02%

Symm. Di-(4-methylpyridon-(2)-yl-(1))-harnstoff (XIXb). Die Schmelze von 100 mg XIVb und 200 mg 4-Methyl-1-aminopyridon-(2) wurde $\frac{1}{2}$ Std. auf 220° erhitzt. Nach 12 Std. war die Schmelze wieder erstarrt. Aus Methanol mikroskopisch kleine Tetraeder und Oktaeder, Smp. 225,5–226°.

$C_{13}H_{14}O_3N_4$	Ber. C 56,93	H 5,15	O 17,50%
	Gef. „ 56,89	„ 5,07	„ 17,61%

4-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-methylester (XVIb) wurde erst nach 7-tägigem Kochen von 300 mg XIVb in 15 ml Methanol erhalten. Aus Methanol-Äther farbloses Pulver vom Smp. 180–180,5°.

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber. C 52,74	H 5,53	O 26,35%
	Gef. „ 52,78	„ 5,65	„ 26,56%

4-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-äthylester (XVIIb). Aus Äthanol-Äther gelbliche Körner vom Smp. 125–126°.

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber. C 55,09	H 6,17	O 24,46%
	Gef. „ 55,08	„ 6,06	„ 24,62%

8-Methylpyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (XIVa) und Derivate. 5 g 3-Methyl-1-aminopyridon-(2) und 50 g Pottasche wurden in 100 ml Chloroform mit Phosgen umgesetzt. 1. Fraktion: 1,65 g bräunliche Kristalle vom Smp. 178–180° (unkorr.); 2. Fraktion: 1 g vom Smp. 177–179° (unkorr.); insgesamt 2,65 g (44%). Aus Chloroform glänzende, rechtwinklige Stäbchen und Blättchen vom Smp. 177–178°.

$C_7H_6O_2N_2$	Ber. C 56,00	H 4,03	O 21,31%
	Gef. „ 55,78	„ 4,00	„ 21,40%

3-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (XVIIIa). Aus Äthanol-Wasser glänzende Nadeln vom Smp. 215–216°.

$C_7H_9O_2N_3$	Ber. C 50,29	H 5,43	N 25,14%
	Gef. „ 50,14	„ 5,26	„ 24,87%

Symm. Di-(3-methylpyridon-(2)-yl-(1))-harnstoff (XIXa). 100 mg XIVa wurden mit 200 mg 3-Methyl-1-aminopyridon-(2) 1 Std. auf 230° erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde viermal aus Methanol-Äther umkristallisiert, dann – nach Behandlung mit Tierkohle in Wasser – noch zweimal aus Methanol: weisses, mikrokristallines Pulver vom Smp. 205–205,5°. Auf Grund der Analyse enthielt die Verbindung noch 2 Mol Kristallwasser.

$C_{13}H_{14}O_3N_4 \cdot 2 H_2O$	Ber. C 50,31	H 5,85	O 25,78%
	Gef. „ 50,67	„ 5,83	„ 25,58%

Nach 14stünd. Trocknen bei 110°/0,01 Torr:

$C_{13}H_{14}O_3N_4$	Ber. C 56,93	H 5,15	O 17,50%
	Gef. „ 57,19	„ 5,09	„ 17,42%

3-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-methylester (XVIa): Aus Methanol-Äther farblose, mikrokristalline Körner vom Smp. 164–164,5°.

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber. C 52,74	H 5,53	O 26,35%
	Gef. „ 52,82	„ 5,34	„ 26,48%

3-Methylpyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-äthylester (XVIIa) bildete sich beim 3-tägigen Kochen von XIVa in Äthanol. Aus Äthanol derbe Stäbchen vom Smp. 156–157,5°.

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber. C 55,09	H 6,17	O 24,46%
	Gef. „ 55,14	„ 5,87	„ 24,34%

5,7-Dimethyl-pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (XIVe) und Derivate. 1,5 g 4,6-Dimethyl-1-aminopyridon-(2) und 15 g K_2CO_3 in 150 ml $CHCl_3$ wurden mit Phosgen umgesetzt: 1,4 g (78%) XIVe vom Smp. 188–190° (unkorr.). Aus Chloroform bräunliche Schuppen vom Smp. 187–188°.

$C_8H_8O_2N_2$	Ber. C 58,53	H 4,91	O 19,49%
	Gef. „ 58,33	„ 4,97	„ 19,21%

4,6-Dimethylpyridon-(2)-yl-(1)-harnstoff (XVIIIe) wurde durch Umsatz von 200 mg XIVe mit 15 ml konz. NH_3 nach 3-tägigem Stehen erhalten. Aus Methanol mikroskopisch feine Nadelchen vom Smp. 216,5–217°.

$C_8H_{11}O_2N_3$	Ber. C 53,03	H 6,12	O 17,66%
	Gef. „ 53,27	„ 6,19	„ 17,94%

Symm. Di-(4,6-dimethylpyridon-(2)-yl-(1))-harnstoff (XIXe). 100 mg XIVe wurden mit 200 mg 4,6-Dimethyl-1-aminopyridon-(2) 1 Std. auf 230° erhitzt. Aus Methanol farblose Körnchen, Smp. 168,5–169°.

$C_{15}H_{18}O_3N_4$	Ber. N 18,53	O 15,88%	Gef. N 18,71	O 16,09%
----------------------	--------------	----------	--------------	----------

4,6-Dimethyl-1-aminopyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-methylester (XVIe). Aus Methanol-Äther derbe Prismen vom Smp. 157–158°.

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber. C 55,09	H 6,17	O 24,46%
	Gef. „ 54,95	„ 6,27	„ 24,40%

4,6-Dimethyl-1-aminopyridon-(2)-yl-(1)-carbaminsäure-äthylester (XVIIe). Aus Äthanol farblose, stark verwachsene Blättchen vom Smp. 123–123,5°.

$C_{10}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 57,13	H 6,71	O 22,83%
	Gef. „ 56,96	„ 6,90	„ 23,00%

Chinol[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2) (XV). 550 mg 1-Aminochinolon-(2) wurden in 30 ml $CHCl_3$ gelöst, mit 5,5 g K_2CO_3 versetzt und unter Wasserkühlung und Rühren während 5 Min. mit einem kräftigen Strom von Phosgen behandelt. Es wurde noch 2 Std. gerührt, dann mit 0,5 g K_2CO_3 versetzt und über Nacht stehengelassen. Der Festkörper wurde abgenutscht und noch fünfmal mit je 40 ml $CHCl_3$ heiss extrahiert. Die vereinigten $CHCl_3$ -Lösungen ergaben nach dem Eindampfen 300 mg Substanz. Aus Chloroform glänzende, bräunliche prismatische Stäbchen vom Smp. 221–223°.

$C_{10}H_6O_2N_2$	Ber. C 64,51	H 3,25	N 15,05%
	Gef. „ 64,27	„ 3,41	„ 15,06%

Pyrid[1,2-b][1,2,4]oxdiazolon-(2) (VII) und Derivate. 7,7 g 2-Amino-pyridin-1-oxd (V)²⁷⁾ und 70 g K_2CO_3 in 400 ml $CHCl_3$ wurden 8 Min. mit Phosgen behandelt. Nach einstünd. Rühren und 12stünd. Stehen war der Phosgengeruch verschwunden. Der Festkörper wurde abgesaugt und 48 Std. in einer Soxhlet-Apparatur mit dem Filtrat extrahiert. Der Extrakt ergab nach Behandlung mit Tierkohle und Eindampfen zur Trockne 9,5 g Rückstand. Dieser wurde dreimal aus Äthanol und zweimal aus Wasser umkristallisiert: farblose, derbe Nadeln vom Smp. 203,5–204,5° (Lit. Smp. 185–187°⁸⁾, 203–205°⁹⁾).

$C_6H_4O_2N_2$	Ber. C 52,94	H 2,96	N 20,58%
	Gef. „ 52,82	„ 3,08	„ 20,50%

1-Oxo-pyridyl-(2)-carbaminsäure-äthylester (VIIIA). 200 mg VII wurden in 15 ml Äthanol 5 Tage am Rückfluss erhitzt. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal aus Äther umkristallisiert: Smp. 89–91°. Misch-Smp. mit der nach Katritzky²⁷⁾ hergestellten Substanz ohne Depression.

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber. C 52,74	H 5,53%	Gef. C 53,03	H 5,56%
-------------------	--------------	---------	--------------	---------

²⁷⁾ A. R. Katritzky, J. chem. Soc. 1957, 191.

1-Oxo-pyridyl-(2)-carbaminsäure-n-propylester (VIIIb) wurde aus 200 mg VII und 15 ml n-Propanol erhalten. Aus Äther-Propanol, dann aus Äther farblose Kristalle vom Smp. 90,5–91°.

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber. C 55,09	H 6,17	O 24,46%
	Gef. „ 55,09	„ 6,08	„ 24,46%

1-Oxo-pyridyl-(2)-carbaminsäure-n-butylester (VIIIc) wurde aus 200 mg VII und 15 ml n-Butanol erhalten. Aus Äther-Petroläther farblose Rhomben vom Smp. 40–42°.

$C_{10}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 57,13	H 6,71	O 22,83%
	Gef. „ 56,85	„ 6,44	„ 22,56%

1-Oxo-pyridyl-(2)-harnstoff (XX). 200 mg VII wurden in 15 ml konz. NH_3 unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach 24 Std. wurde der Niederschlag abgesaugt. Aus H_2O weisse, asbestartige Nadeln, Smp. 202–202,5°.

$C_6H_7O_2N_3$	Ber. O 20,90%	Gef. O 21,13%
----------------	---------------	---------------

Die Elementaranalysen verdanken wir teils dem Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt (E. Thommen), teils dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft Basel (Dr. H. Gysel).

Zusammenfassung.

Umsatz von 1-Aminopyridonen-(2) mit Phosgen ergab ein neues mesoionisches Ringsystem, das Pyrid[2,1-b][1,3,4]oxdiazolon-(2), dessen chemisches und physikalisches Verhalten untersucht und mit jenem des bekannten Ringsystems Pyrid[1,2-b][1,2,4]oxdiazolon-(2) verglichen wurde. Beide Verbindungstypen ergeben beim Umsatz mit Alkoholen und Aminen unter geeigneten Bedingungen unter Öffnung des Oxdiazolonringes Urethane und Harnstoff-derivate.

Curriculum vitae

Am 28. Juli 1930 wurde ich, *Karl Hoegerle*, von Basel, als Sohn des Karl Hoegerle, Polizeibeamter, und seiner Gattin Frieda, geb. Haible, in Basel geboren.

Ich besuchte hier die Primarschule, dann das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium, an dem ich im Frühjahr 1949 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Sommersemester 1949 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel mit Chemie als Hauptfach.

Nach Beendigung der erforderlichen Praktika bestand ich im Juli 1951 das Vorexamen in anorganischer Chemie bei Herrn Prof. H. Erlenmeyer, im Oktober 1953 das Vorexamen in organischer Chemie bei den Herren Professoren C. A. Grob und M. Brenner und im Februar 1954 das Vorexamen in Farbstoffchemie bei Herrn Prof. R. Wizinger. In dieser Zeit besuchte ich ebenfalls Vorlesungen und Praktika in Physik, physikalischer Chemie, Mathematik und Mineralogie.

Die vorliegende Dissertation, welche unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer entstand, begann ich im Frühjahr 1954 und beendete sie im Frühjahr 1957.

1953 unterbrach ich mein Studium für ein Jahr und bekleidete ein vollamtliches Vikariat am Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gymnasium und an der Freien Evangelischen Schule. Während 4 $\frac{1}{2}$ Jahren war ich Assistent bei den Chemiekursen der Basler Volkshochschule (Leitung Dr. A. Maritz). Seit Januar 1956 bin ich als Unterrichtsassistent an der Anorganisch-chemischen Anstalt tätig.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: P. Bearth, E. Berger, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, C. A. Grob, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, E. Miescher, A. Ostrowsky, T. Reichstein, M. Reinhard, E. Schlittler, A. Speiser, Ch. Tamm, V. F. Wagner, R. Wizinger und H. Zollinger.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Erlenmeyer, für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen, sowie Herrn Dr. B. Prijs für seine Ratschläge und für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

